

特開平5-72195

(43)公開日 平成5年(1993)3月23日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	議別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 31/22	1 2 1 G	9015-2 J		
21/77	A	7235-2 J		
	B	7235-2 J		
31/00	Z	7906-2 J		
// G 0 1 N 27/28	3 2 1 Z	7235-2 J		

審査請求 有 請求項の数7(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-28459

(22)出願日 平成4年(1992)2月14日

(31)優先権主張番号 A 3 2 4 / 9 1

(32)優先日 1991年2月15日

(33)優先権主張国 オーストリア (A T)

(71)出願人 591059683

アー・フアウ・エル・メデイカル・インス  
トルメンツ・アクチエンゲゼルシャフト  
スイス国、シャツフハウゼン、シュテツテ  
メルストラーセ、28

(72)発明者 マルコ・ジャンビーエール・ライナー  
オーストリア国、グラーツ、ラデグンデル  
ストラーセ、30アー

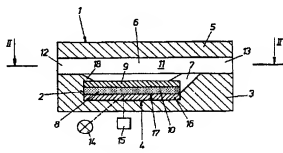
(74)代理人 弁理士 江崎 光史 (外3名)

(54)【発明の名称】 試薬の濃度を測定する装置

(57)【要約】

【目的】 反応室に緩衝溶液を早くしかも再現性をもって充填でき、緩衝溶液の濃度を測定までにあるいは個々の測定の間にできる限り一定に維持できる、試薬の濃度を測定する装置を提供する。

【構成】 ケース1に配設された試料室6と、イオン非透過性で気体透過性の薄膜9によって試料室7から分離している反応室8で pH 値を測定する装置4とを備え、反応室8がイオン透過性のチャンネル7を介して pH 値を測定する装置4の外で緩衝溶液を満たすことのできる容器11に連結していることによって、反応室8に緩衝溶液を充填するのが容易になっている。



1

〔特許請求の範囲〕

〔請求項1〕 ケース内にある試料室と、この試料室とはイオン非透過性で気体透過性の薄膜によって分離されている反応室で pH 値を測定する装置とを装備して、水性雰囲気中で酸または塩基性の反応ガス一群、および液状または気体状の試料中の揮発性酸と塩基から成る試薬の濃度を測定する装置において、反応室(8)はイオン透過性チャンネル(7)を経由して pH 値を測定する装置(4)の外部で緩衝液を充填できる容器(11)に接続していることを特徴とする装置。

〔請求項2〕 試料室(6)は緩衝液の容器(11)として機能し、イオン透過性のチャンネル(7)はイオン非透過性で気体透過性の薄膜(9)を迂回して反応室(8)を試料室(6)に接続させることを特徴とする請求項1に記載の装置。

〔請求項3〕 反応室(8)にはイオン非透過性で気体透過性の薄膜(9)によって被覆された指示層(10)があり、この指示層はイオン透過性のチャンネル(7)に接続していることを特徴とする請求項1または2に記載の装置。

〔請求項4〕 支持層(16)、指示層(10)とイオン非透過性で気体透過性の薄膜(9)から成るセンサ(17)は、二部品のケース(1)の下部(3)の窪み(2)に装着するか、彫り込むか、あるいは挟持され、窪み(2)の横切りはイオン透過性のチャンネル(7)を形成し、指示層(10)が横に接していることを特徴とする請求項3に記載の装置。

〔請求項5〕 試料室(6)は独立した試料導入部(12)と試料排出部(13)を装備していて、試料導入部(12)または試料排出部(13)は分岐部(20)を有し、この分岐部を経由して試料室(6)に緩衝液を導入でき、反応室(8)から出るイオン透過性チャンネル(7)がこの分岐部(20)に合流することを特徴とする請求項2または3に記載の装置。

〔請求項6〕 イオン透過性チャンネル(7)には、イオン透過性の物質が充填されることを特徴とする請求項1～5の何れか1項に記載の装置。

〔請求項7〕 緩衝液には、指示層(10)の指示物質が溶解していることを特徴とする請求項3～6の何れか1項に記載の装置。

〔発明の詳細な説明〕

〔0001〕

〔産業上の利用分野〕 この発明は、ケース内にある試料室と、この試料室とはイオン非透過性で気体透過性の薄膜によって分離されている反応室で pH 値を測定する装置とを装備して、水性雰囲気中で酸または塩基性の反応ガス一群、および液状または気体状の試料中の揮発性酸と塩基から成る試薬の濃度を測定する装置に関する。

〔0002〕

〔従来の技術〕 例えば、液体または気体中の  $\text{CO}_2$  または

2

その分圧 ( $\text{pCO}_2$ ) を測定するには、pH 測定に帰着することが知られている。これには、一般に試料とはイオン非透過性でガス透過性の薄膜によって仕切られていて、しかも pH 値を測定する反応室が必要である。この pH 値は測定する品物の  $\text{pCO}_2$  値によって定まる。pH 値を算出するために、以下の等式を使用する。即ち、

$$\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{[\text{CHCO}_3^-]}{[\text{apCO}_2]}$$

ここで、 $\text{pK} \cdots \text{pK} = -\log K_e$  ( $K_e$  = 解離定数) を有する炭酸の  $\text{pK}$  値

$\alpha \cdots \text{CO}_2$  の解離度

$\alpha \text{CO}_2 \cdots \text{HCO}_3^-$  イオンの濃度

同様に、反応室の pH 値は  $\text{SO}_2$  によって変わる。pH 値の変化は、例えば揮発性で電気的に中性の酸 (例えば、酢酸) あるいは塩基 (例えば、アンモニア) が気体透過性の薄膜を透過して反応室に達した場合にも生じる。

〔0003〕 この場合、反応室の pH 値が測定すべき試料の実際の pH 値によって影響されなく、試料と反応室の間の気体交換が可能であると言うことが保証される必要がある。

〔0004〕 更に、pH 値を複数の装置で検出することが行われ、例えば pH に依存する蛍光染料、pH に依存する吸収染料を用いる光学的方法、あるいは電気化学的な測定チャレンを介してイオン選択性気体電極、あるいはイオンに敏感なまたはイオン選択性の電界効果トランジスタで電位測定によって行え、この場合 pH に依存する電位の飛びの程度がドレイン・ソースの電流に影響を与えることが知られている。pH を測定する他の装置としては、pH に敏感な固体系 (例えば、貴金属と貴金属酸化物の系)、レドクス系 (キンヒドロン電極) あるいはアンチモン電極がある。

〔0005〕 冒頭に述べた種類の装置は、例えばオーストリヤ特許第 390517 号明細書により公知である。そこに記載されている  $\text{CO}_2$  センサは、光学的に透過性の支持被膜と、pH に敏感な指示被膜と、光学的に透過性の膜や、光学的に不透明なハイドロゲル被膜と、試料側に付けた  $\text{CO}_2$  を透過させ、イオンを通さない薄膜とで構成されている。ハイドロゲル被膜は緩衝液に含浸されている。この方法で、 $\text{CO}_2$  の分圧を指示被膜に接するハイドロゲル被膜の pH 値の変化から測定できる。

〔0006〕 反応室の pH 値は試料の  $\text{pCO}_2$  および反応室の緩衝液の温度と濃度に依存する。緩衝液の一定の温度と濃度では、反応室の pH 値は試料の  $\text{pCO}_2$  のみに依存する。

〔0007〕 気体を透過し、イオン透過しない薄膜は等温蒸留によって水も通すので、試料室と反応室の間の気体の交換の外に、水の交換も行われる。これによって、緩衝液の濃度も変わる。この不利な効果は、反応室の緩衝液が試料室の保管媒体あるいは試料とは異なつた

50

3

蒸気圧を有する場合に必ず生じる。

【0008】交換過程は、両方の室の浸透圧が同じ値になった時に、初めて平衡状態になる。交換過程の速度は、使用する物質の種類と厚さに依存する。測定装置を長時間安定にするため、あるいは反応室の乾燥を防止するため、測定前に反応室の媒と同じ浸透圧を有する保体媒体を試料室に満たす必要がある。

【0009】似たような難点は、ドイツ特許第 25 08 6 37号明細書により公知の装置でも生じる。この装置では、平坦な指示空間が測定すべき血液成分に対して選択的に透過する薄膜によって測定物から分離されている。pH の測定は pH に依存する蛍光指示装置によって光学的方法で行われる。

【0010】その外、欧州特許第 0 105 870号明細書により、反応空間が水性の液滴あるいは吸湿性の場所占有物質の形態にして気体透過性の高分子薄膜に一緒に分布していることが知られている。pH の測定は粒子または場所占有物質中に含まれている pH に依存する蛍光指示装置を介して行われる。

【0011】この種のミニチュア化した測定装置では、反応室に一定の塩基性組成の緩衝溶液を充填すること、あるいは緩衝溶液の濃度を一定に維持することが技術的に非常に経費がかかる。原理的には、まずフィルムを緩衝溶液に浸し、次いで乾燥させてイオン非透過性の膜を作製する前に反応室を形成するヒドログルの層に入れることができる。水は次に元素を入れた後に試料室に等浸透圧の緩衝溶液を満たし、等温蒸留することによって反応空間に導入できる。しかし、反応室に水をこの方法で充填することは比較的ゆっくりと行われ、この種の充填の再現性は製造プロセスに非常の高度な要求を設定する。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】それ故、この発明の課題は、反応室に緩衝溶液を早くしかも再現性をもって充填することを保証し、その場合、緩衝溶液の濃度も、測定までに、あるいは個々の測定の間にできる限り一定に維持される、冒頭に述べた種類の装置を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記の課題は、この発明により、によって解決されている。

【0014】他の有利な構成は、特許請求の範囲の従属請求項に記載されている。

【0015】

【作用】この発明による他の構成では、試料室が緩衝溶液の容器として機能し、イオン透過性のチャンネルがイオン非透過性で気体を通す薄膜と交換して反応室を試料室に接続する。この実施例では、試料室が同時に緩衝溶液の容器として利用されると有利である。イオン透過性のチャンネルは、比較的短い測定時間内で測定製品の陽

4

子が反応室に達し得ないが、保管中あるいは測定の間に非常に良好な容器として利用される試料室と反応室の間のイオン交換が行われる。拡散時間は、チャンネルの案内あるいはイオン透過性のチャンネルにイオン透過性の物質を充填して長くされる。

【0016】光学的なセンサを使用すると、反応室がイオン非透過性で気体透過性の薄膜によって被覆された指示層で構成されている。この指示層はイオン透過性のチャンネルに接している。

10 【0017】特に有利な実施態様は、支持被膜、指示層とイオン非透過性で気体透過性の薄膜から成るセンサが二部品のケースの下部部分の窪みに接着されいか、彫ってあるか、あるいは挟持されていることに特徴がある。この場合、窪みの横方向切欠がイオン透過性のチャンネルを形成し、指示層が横に接する。同じような多数の測定装置を作製するためには、まず反応室を形成する指示層と、気体を透過しイオンを透過しない被膜とが、支持膜として的高分子フィルムの上に広い面積にわたって付けられ、同じ様式の多数の要素が高分子フィルムから打ち抜きさ、二部品のケースの下部の適当に成形された窪みに彫り込み、挟持あるいは接着によって固定されたと、有利である。

【0018】この発明の他の有利な構成では、試料室に独立した試料導入部あるいは試料排出部が装備されている。試料導入部または試料排出部が分岐部を有し、この分岐を介して試料室に緩衝溶液を導入でき、反応室からイオン透過性のチャンネルはこの分岐部に合流する。この測定装置は、多重測定に対して特に有利に使用できる。何故なら、測定製品が試料室に達しないからで

30 である。【0019】最後に、この発明によれば、緩衝溶液の中に指示層の指示物質が溶解されている可能性がある。

【0020】

【実施例】以下では、添付図面を参照しながら好適実施例に基づきこの発明をより詳しく説明する。

【0021】図1と図2に示す、試薬、例えば液状試料の  $pQ_0$  の濃度を測定する装置には、二部品のケース1がある。このケースは下部3の窪み2に  $pH$  値を測定する装置のセンサ17が付けてある。ケース1の上部品5には、試料室6が形成されている。この室はイオン透過性のチャンネル7を介して反応室に連結している。図示した実施態様では、反応室8にイオン非透過性で気体透過性の薄膜8によって被覆された指示層10がある。この層はイオン透過性のチャンネル7に横向きに接触している。試料室は、ここでは同時に緩衝溶液の容器11として使用される。この場合、イオン透過性のチャンネル7がイオン非透過性の薄膜を迂回して反応室8を試料室6に接続させる。反応室は、試料導入部12あるいは試料排出部13を介してチャンネル7によって簡単に緩衝溶液を充填でき、同時に試料室に緩衝溶液を導入し、こ

50

の室は測定装置を保持している間、あるいは二つ測定の間に容器として使用される。

【0022】実際の測定では、試料が試料導入部12を介して装置に達し、試料室6から緩衝溶液を排除する。試料が反応室8または指示層10に接触することは、短時間の間に、チャンネル7が毛細管で形成されているか、あるいはイオン透過性の物質が充填されるかによって防止される。しかし、保管の間に、あるいは個々の測定の間で、容器11と反応室8の間のイオン交換を可能するため、期間が充分長い。

【0023】光源14と検出器15から成る測定装置は、ただ模式的に示してある。ここでは、明細書の導入部に述べた、適当な反応室で pH 値を測定する他の装置も使用できることが判る。

【0024】図1と図2で説明する装置では、支持層13、指示層10およびイオン非透過性で気体透過性の薄膜9がセンサ17を形成する。このセンサは押圧部18によってケース1の下部3に保持されている。

【0025】図3と図4あるいは図5と図6による実施例は、センサ17の固定法の相違を別にすれば、図1と図2の実施例に相当している。

【0026】例えば、図3と図4に相当するセンサ17は下部3の窪み2に完全に平坦にして貼り付けてある。この場合、窪み2の横の切欠はイオン透過性チャンネル7を形成している。

【0027】更に、図5と図6のように、より小さい直径を有するケース1の上部5の試料室6を窪み2あるいはその中にあるセンサ17として作製することが可能である。ケース1を下部3と上部5から組み立てると、センサ17は上部5の突き出た壁部分19によってセンサ位置に保持されるか、あるいは扶持される。

【0028】図7に示す実施態様では、試料導入部12に分枝箇所20がある。この分枝箇所を経由して試料室12あるいは容器11に緩衝溶液を導入できる。イオン透過性のチャンネル7はこの分枝部20に合流しているため、緩衝溶液は同時に反応室8にも達する。試料が試料導入部12を経由して導入されると、分枝部20およびチャンネル7にある緩衝溶液が比較的短い測定時間の間、試料あるいは試料の成分が反応室8に進入することを阻止する。

【0029】簡単な実施態様が図8に示してある。ここでは、反応室8がイオン透過性のチャンネル7を経由して独立した容器11に連結している。他の全ての実施例では緩衝溶液が同時に保存媒体として作用するが、ここでは保存媒体は緩衝溶液の化学組成の点で異なった同じ

浸透性の媒体であってもよい。

【0030】

【発明の効果】以上説明したように、この発明による試薬の濃度を測定する装置を用いれば、反応室に緩衝溶液を早くしかも再現性をもって充填することを保証し、その場合、緩衝溶液の濃度も、測定までに、あるいは個々の測定の間にできる限り一定に維持される。

【図面の簡単な説明】

【図1】図2で線分 I-I によって切断したこの発明による装置の断面図である。

【図2】図1で線分 II-II から見た平面図である。

【図3】図1に相当する第二実施例を示す断面図である。

【図4】図1に相当する第二実施例を示す平面図である。

【図5】図1に相当する第三実施例を示す断面図である。

【図6】図1に相当する第三実施例を示す平面図である。

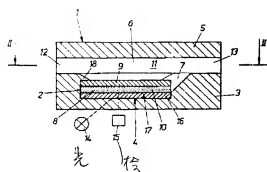
【図7】この発明による第四実施例を示す切断断面図である。

【図8】この発明による第五実施例を示す切断断面図である。

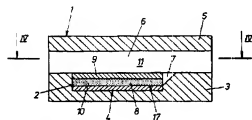
【符号の説明】

- |    |          |
|----|----------|
| 1  | ケース      |
| 2  | 窪み       |
| 3  | 下部       |
| 4  | pH 値測定装置 |
| 5  | 上部       |
| 6  | 試料室      |
| 7  | チャンネル    |
| 8  | 反応室      |
| 9  | 薄膜       |
| 10 | 指示層      |
| 11 | 容器       |
| 12 | 試料導入部    |
| 13 | 試料排出部    |
| 14 | 光源       |
| 15 | 検出器      |
| 16 | 支持層      |
| 17 | センサ      |
| 18 | 打ち抜き部分   |
| 19 | 壁部分      |
| 20 | 分枝部      |

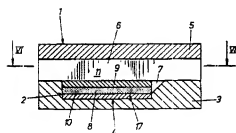
【図1】



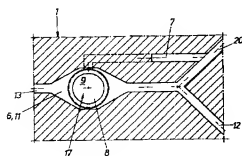
【図3】



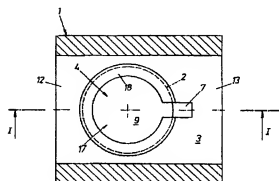
【図5】



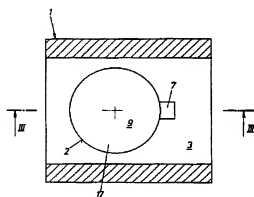
【図7】



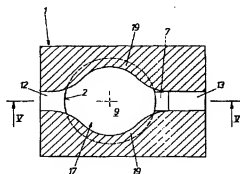
【図2】



【図4】



【図6】



【図8】

